### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-294909

(43)Date of publication of application: 15.10.2003

(51)Int.Cl.

G02B 1/11 B32B 23/00 B32B 27/00 GO2B 1/10 G02B 5/30 1/1335 GO2F // HO1J 29/89

(21)Application number: 2002-101386

(71)Applicant:

**FUJI PHOTO FILM CO LTD** 

(22)Date of filing:

03.04.2002

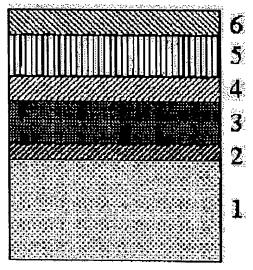
(72)Inventor:

HIRANO TOSHIMI

(54) ANTIREFLECTION FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, POLARIZING PLATE AND IMAGE DISPLAY **DEVICE** 

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin antireflection film having excellent smoothness of the film surface and excellent visibility. SOLUTION: The antireflection film comprises a supporting body comprising cellulose acylate and having 10 to 70 µm thickness, a water-soluble polymer layer adjacent to the supporting body, and a antireflection layer directly deposited on the water-soluble polymer layer or with other layers interposed.



(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-294909 (P2003-294909A)

(43)公開日 平成15年10月15日(2003.10.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FI			Ť	-マコード(参考)
G 0 2 B	1/11		B 3 2 B	23/00			2H049
B 3 2 B	23/00			27/00		Z	2H091
	27/00		G 0 2 B	5/30			2K009
G 0 2 B	1/10		G 0.2 F	1/1335			4F100
	5/30		H01J	29/89			5 C O 3 2
			水輪 水龍木 水精查審	頁の数4	OL	(全 13 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号

特願2002-101386(P2002-101386)

(22)出顧日

平成14年4月3日(2002.4.3)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中昭210番地

(72)発明者 平野 聡美

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

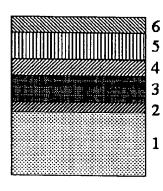
最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 反射防止フィルム、その製造方法、偏光板および画像表示装置

## (57)【要約】

【課題】厚みが薄く、フィルム表面の平滑性に優れ、視認性に優れた反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】厚みが 10~70 μmであるセルロースアシレートからなる支持体、支持体に隣接する水溶性ポリマー層、および水溶性ポリマー層の上に直接または他の層を介して反射防止層を有することを特徴とする反射防止フィルム。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】厚みが10~70μmであるセルロースア シレートからなる支持体、支持体に隣接する水溶性ポリ マー層、および水溶性ポリマー層の上に直接または他の 層を介して反射防止層を有することを特徴とする反射防 止フィルム。

1

【請求項2】厚みが10~70μmであるセルロースア シレートからなる支持体に水溶性ポリマー層を設け、そ の上に直接または他の層を介して反射防止層を形成する ことを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の反射防止フィルムを少 なくとも片面の保護フィルムに用いたことを特徴とする 偏光板。

【請求項4】 請求項1に記載の反射防止フィルムまた は、請求項3に記載の偏光板を少なくとも1枚有する画 像表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止フィル ム、その製造方法およびそれを用いた偏光板、さらには 画像表示装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】反射防止フィルムは、液晶表示装置(L CD)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、エレ クトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管 表示装置(CRT)のような様々な画像表示装置に設け られている。眼鏡やカメラのレンズにも反射防止フィル ムが設けられている。中でもセルロースアシレートから なる反射防止フィルムは、様々な用途、特に液晶表示装 置用偏光板の保護フィルムとして広く用いられてきた。 特開平11-6902号公報は、低屈折率層に無機微粒 子を少なくとも2個以上積み重ねてミクロボイドを含有 させた層を用いた、ウエット塗布による3層構成の反射 防止膜を有するフィルムを開示している。オールウエッ ト塗布による安価な製造コストにて、膜強度と反射率の 低さを両立した反射防止フィルムを与える技術が公開さ れている。セルロースアシレートからなる反射防止フィ ルムは、様々な用途、特に液晶表示装置用偏光板の保護 フィルムとして広く用いられてきた。従来のセルロース アシレートからなる支持体は厚みが80μmと厚く、液 晶表示装置の厚みを薄くするために、この反射防止フィ ルムを更に薄くすることが求められていた。しかしセル ロースアシレートからなる支持体の厚みを薄くすると、 その上に必要な機能を有する塗布層を設けたときにフィ ルム表面の平滑性を保つことが困難となり、視認性が悪 化するという問題があった。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、厚み が薄く、フィルム表面の平滑性に優れ、視認性に優れた 反射防止フィルム、およびそれを用いた偏光板、さらに 50 9. 上記1、7~9のいずれかに記載の反射防止フィ

は該偏光板を用いた液晶表示装置を提供することにあ

#### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構 成の反射防止フィルム、偏光板、および液晶表示装置が 提供されて、本発明の上記目的が達成される。

- 1. 厚みが10~70μmであるセルロースアシレー トからなる支持体、支持体に隣接する水溶性ポリマー 層、および水溶性ポリマー層の上に直接または他の層を 10 介して反射防止層を有することを特徴とする反射防止フ イルム。
  - 2. 厚みが10~70μmであるセルロースアシレー トからなる支持体に水溶性ポリマー層を設け、その上に 直接または他の層を介して反射防止層を形成することを 特徴とする反射防止フィルムの製造方法。
  - 3. 支持体をアルカリ液中に少なくとも1回浸漬するこ とで両面を鹸化処理することを特徴とする上記2に記載 の反射防止フィルムの製造方法。
  - 4. 該反射防止層を形成後、アルカリ液中に少なくとも 1回浸漬することで該フィルムの裏面を鹸化処理するこ とを特徴とする上記2に記載の反射防止フィルムの製造 方法。
  - 5. 該水溶性ポリマー層を形成する前、または該反射防 止層を形成した後に、アルカリ液を該反射防止フィルム の反射防止層を形成する面とは反対側の面に塗布し、加 熱、水洗および/または中和することで、該フィルムの 裏面だけを鹸化処理することを特徴とする上記2に記載 の反射防止フィルムの製造方法。
- 6. 反射防止フィルムのそれぞれの層が、膜形成性の溶 30 質と少なくとも1種類の溶媒を含有する塗布組成物の塗 布、溶媒の乾燥、熱および/または電離放射線による硬 化により形成することを特徴とする、上記2~5のいず れかに記載の反射防止フィルムの製造方法。
  - 7. 5度入射における鏡面反射率の450nmから65 0 n mまでの波長領域での平均値が 0. 5%以下、且 つ、波長380nmから780nmの領域におけるCI E標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味 が、CIE1976L\*a\*b\*色空間のa\*、b\*値 がそれぞれー7≦a\*≦7、且つ、−10≦b\*≦10 の範囲内にあることを特徴とする、上記1に記載の反射 防止フィルムまたは上記2~6いずれかに記載の反射防 止フィルムの製造方法。
  - 8. 該支持体に平均粒径1nm以上400nm以下の金属酸化物 を1体積%以上99体積%以下含有するセルロースアシ レートであることを特徴とする上記1または7に記載の 反射防止フィルム。
  - 9. セルロースアシレートがセルローストリアセテート であることを特徴とする上記1、7または8に記載の反 射防止フィルム。

ルムを少なくとも片面の保護フィルムに用いたことを特 徴とする偏光板。

10. 上記1、7~9に記載の反射防止フィルムまた は上記9に記載の偏光板を少なくとも1枚有する画像表 示装置。

11. 上記1、7~9に記載の反射防止フィルムまたは 上記9に記載の偏光板を少なくとも1枚有するTN、S TN、VA、IPS、OCB、ECBのモードの透過 型、反射型、または半透過型の液晶表示装置。

[0005]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい て詳述する。本発明のセルロースアシレートからなる反 射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説 明する。

【0006】 [反射防止フィルムの構成] 図1は、本発 明に用いられる反射防止フィルムの基本的な層構成を示\*

\* す断面模式図である。図1に示す態様は、セルロースア シレートからなる支持体1、水溶性ポリマー層2、ハー ドコート層3、中屈折率層4、高屈折率層5、低屈折率 層 6 からなる反射防止フィルムを示す。このような 3 層 構成の反射防止フィルムは、中屈折率層、高屈折率層、 低屈折率層のそれぞれの層の光学膜厚、すなわち屈折率 と膜厚の積が設計波長 λ に対して n λ / 4 前後、または その倍数であることが好ましいことが特開昭59-50 401号公報に記載されている。しかしながら、本発明 10 の低反射率且つ反射光の色味が低減された反射率特性を 実現するためには、特に設計波長λ (=500nm) に 対して中屈折率層が下式(I)を、高屈折率層が下式 (II) を、低屈折率層が下式 (III) をそれぞれ満 足することが好ましい。

[0007]

 $1 \lambda / 4 \times 0.80 < n 1 d 1 < 1 \lambda / 4 \times 1.00$ (I)

[0008]

 $m \lambda / 4 \times 0.75 < n 2 d 2 < m \lambda / 4 \times 0.95$ (II)

[0009]

る。

 $n \lambda / 4 \times 0$ .  $95 < n 3 d 3 < n \lambda / 4 \times 1$ . 05

(III)

【0010】式中、1は1であり、n1は中屈折率層の 屈折率であり、そして、d1は中屈折率層の層厚 (n m) であり、mは2であり、n2は高屈折率層の屈折率 であり、そして、d2は高屈折率層の層厚(nm)であ り、nは1であり、n3は低屈折率層の屈折率であり、 そして、d3は低屈折率層の層厚(nm)である。さら に、例えばトリアセチルセルロース (屈折率:1.4 9) からなる屈折率が1. 45~1. 55の透明支持体 に対しては、n1は1.60~1.65、n2は1.8 30 5~1.95、n3は1.35~1.45の屈折率であ る必要があり、例えばポリエチレンテレフタレート (屈 折率:1.66) からなる屈折率が1.55~1.65

の透明支持体に対しては、 n1は1.65~1.7 5, n2t1. 85~2. 05, n3t1. 35~1. 45の屈折率である必要がある。上記のような屈折率を 有する中屈折率層や高屈折率層の素材が選択できない場 合には、設定屈折率よりも高い屈折率を有する層と低い 屈折率を有する層を複数層組み合わせた等価膜の原理を 用いて、実質的に設定屈折率の中屈折率層あるいは高屈 40 折率層と光学的に等価な層を形成できることは公知であ り、本発明の反射率特性を実現するためにも用いること ができる。本発明の「実質的に3層」とは、このような 等価膜を用いた4層、5層の反射防止層も含むものであ

【0011】上記のような層構成とすることで達成され る本特許の反射率特性は、低反射と反射光の色味の低減 を両立することができるため、例えば液晶表示装置の最 表面に適用した場合、これまでにない視認性の高さを有

の450nmから650nmまでの波長領域での平均値 が0.5%以下であることによって、表示装置表面での 外光の反射による視認性の低下が充分なレベルまで防止 できる。また、波長380nmから780nmの領域に おけるCIE標準光源D65の5度入射光に対する正反 射光の色味が、CIE1976L\*a\*b\*色空間の a \*、b \*値がそれぞれ-7 ≤ a \* ≤ 7、且つ、-10 ≤ b\*≦10の範囲内とすることで、従来の多層反射防止 フィルムで問題となっていた赤紫色から青紫色の反射光 の色味が低減され、さらに 0 ≦ a \*≦ 5、且つ、-7≦ b \*≦0の範囲内とすることで大幅に低減され、液晶表 示装置に適用した場合、室内の蛍光灯のような、輝度の 高い外光が僅かに映り込んだ場合の色味がニュートラル で、気にならない。

【0012】〔支持体〕本発明の支持体に用いられるセ ルロースアシレートのなかでもトリアセチルセルロース が好ましく、特に公開技報番号2001-1745にて 公開されたものが好ましく用いられる。

【0013】該支持体の表面硬度を大きくする目的で、 金属酸化物微粒子をセルロースアシレートのドープへ添 加することができる。本発明に用いられる金属酸化物微 粒子としては、モース硬度が7以上の金属酸化物粒子が 好ましい。具体的には、二酸化ケイ素、二酸チタン、酸 化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。 セルロースアシレートとの屈折率差が小さい二酸化ケイ 素、酸化アルミニウムがより好ましい。

【0014】これらの金属酸化物微粒子の平均粒子径 は、1nm以上400nm以下、より好ましくは5nm する表示装置が得られる。5度入射における鏡面反射率 50 以上200 n m以下、さらに好ましくは10 n m以上1

00nm以下が好ましい。1nm以下では分散が難しく 凝集粒子ができ易く、400nm以上ではヘイズが大き くなり、どちらも透明性を落としてしまい好ましくな い。

【0015】これらの微粒子の添加量は、セルロースアシレートの1ないし99体積%であり、5ないし80体積%であることが好ましく、5ないし50体積%であることがより好ましく、5ないし20体積%であることが特に好ましい。

【0016】一般に金属酸化物微粒子は表面の親水性が 10 大きく、セルロースアシレートとの親和性が悪いため単 に両者を混合するだけでは界面が破壊しやすく、膜とし て割れ、耐傷性を改善することは困難である。無機微粒 子とセルロースアシレートとの親和性を改良するため、 無機微粒子表面を有機セグメントを含む表面修飾剤で表 面処理することが好ましい。

【0017】表面修飾剤は、一方で無機微粒子と結合を形成し、他方でセルロースアシレートと高い親和性を有することが必要であり、金属と結合を生成し得る官能基としては、シラン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムなどの金属アルコキシド化合物や、リン酸、スルポン酸、カルボン酸基などのアニオン性基を有する化合物、アミノ基を有する化合物、アミド基を有する化合物が好ましい。有機セグメントとしては、セルロースアシレートとの親和性を有する構造のものが好ましく、エステル基やエポキシ基、エーテル基などの極性基を含有するものがより好ましい。特に好ましくは金属アルコキシド化合物であるか、又は、アニオン性基を有し、かつエステル基、エポキシ基又はエーテル基を有する表面修飾剤である。

【0018】これら表面修飾剤の代表例を以下に列挙する。

シランカップリング剤

 $H_2 C=C (CH_3) COOC_3 H_6 S i (OCH_3)$ ,  $H_2 C=CHCOOC_3 H_6 S i (OCH_3)$ ,

[0019]

【化1】

CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> O (グリシジル基)

[0020]

C!CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si (OCH<sub>3</sub>), R (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) .OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si (OCH<sub>3</sub>), R (OCH<sub>2</sub>CH (CH<sub>3</sub>)) .OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)

ROCO (CH<sub>2</sub>) a Si (OCH<sub>3</sub>) a

(n=1から10の整数、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基)

CH, COCH, COOC, H, Si (OCH,),

(CH, CH2O), POC, H. Si (OCH2 CH3),など

チタネート系カップリング剤 Cπ H₅ COOT i (OCH (CH₃)₂)₃など

具体的には味の素 (株) 製プレンアクト (KRTTS, KR46B, KR55, KR41B, KR38S, KR 138S, KR238S, 338X, KR44, KR9 SA)

アルミニウム系カップリング剤

具体的にはプレンアクトAL-M (味の素 (株) 社製)など

飽和カルボン酸

CH, COOH, C, H, COOH&Y

 $C_{\bullet}H_{2n+1}$  COOH  $(n=1\sim10)$ 

不飽和カルボン酸

オレイン酸など

ヒドロキシカルボン酸

クエン酸、酒石酸など

二塩基酸

シュウ酸、マロン酸、コハク酸など

芳香族カルボン酸

安息香酸など

末端カルボン酸エステル化合物

RCOO (C<sub>5</sub> H<sub>10</sub> COO)  $_n$  H (n = 1 ~ 5)

 $H_2 C = CHCOO (C_5 H_{10} COO)$  <sub>n</sub> H (n = 1,

2,3)など

リン酸

 $H_1C=C$  (CH<sub>3</sub>) COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> OPO (OH) :

(H<sub>2</sub>C=C (CH<sub>3</sub>) COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCOC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>2</sub>POOHなど

30 ホスホン酸

フェニルホスホン酸など

スルホン酸

ベンゼンスルホン酸

H<sub>2</sub>C=C (CH<sub>3</sub>) COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OSO<sub>3</sub>Hなど

ポリオキシエチレン誘導体

ポリオキシエチレンアリールエーテル

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

ポリオキシエチレンアリールエステル

ポリオキシエチレンアルキルエステルなど

40 【0021】これらの微粒子の表面修飾は、溶液中でなされることが好ましい。表面修飾剤を溶解した溶液に微粒子を添加し、超音波、スターラー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プレネタリーミキサー、ペイントシェーカー、サンドグラインダー、ニーダーなどを用いて、撹拌、分散しながら処理することが好ましい。

【0022】表面修飾剤を溶解する溶液としては、極性の大きな有機溶剤が好ましい。具体的には、アルコール、ケトン、エステルなどの公知の溶剤が挙げられるが、セルロースアシレートのドープの溶媒と同じ組成の

50 溶媒が好ましい。

【0023】セルロースアシレートへの金属酸化物微粒 子の混合は、金属酸化物微粒子をセルロースアシレート のドープへ添加し、混合・分散することができるが、事 前に表面処理し微分散した金属酸化物微粒子をセルロー スアシレートのドープへ添加する方法が好ましい。添加 後さらに分散させることが好ましく、ディゾルバー、プ レネタリーミキサー、サンドグラインダー、ニーダー、 ロールミルなどで均一に混合・分散することが好まし

ートフィルムの厚さは、本発明の反射防止フィルムでは  $10\sim70\,\mu\,\mathrm{m}$ の範囲である。好ましくは $20\sim60\,\mu\,$ mの範囲であり、30~50μmの範囲がより好まし

【0025】支持体の光透過率は、80%以上であるこ とが好ましく、86%以上であることがさらに好まし い。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが 好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。 透明支持体の屈折率は、1. 4乃至1. 7であることが 好ましい。

【0026】[水溶性ポリマー層]支持体と接する層を形 成するための塗布液の溶剤が支持体を侵す溶剤である と、フィルム表面の平滑性が損なわれる。支持体と接す る層を形成するための塗布液の溶剤に支持体を侵す溶剤 を用いる場合には、支持体の上に水溶性ポリマー層を設 けることにより、上記問題を回避できる。水溶性ポリマ 一としては、ゼラチンを好ましく用いることができる。 ゼラチンの下塗り層の厚さは、0.01乃至1μmであ ることが好ましく、0.02乃至0.5μmであること がさらに好ましく、0.05乃至 $0.2\mu m$ であること が最も好ましい。

【0027】トリアセチルセルロースを溶解する溶剤と して、炭素子数が3~12のエーテル類:具体的には、 ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタ ン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1,3,5-トリオ キサン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネ トール等、炭素数が3~12のケトン類:具体的には、 アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプ ロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノ ン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、およ びメチルシクロヘキサノン等、炭素数が3~12のエス テル類:具体的には、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸 nーペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸 メチル、プロピオン酸エチル、酢酸nーペンチル、およ びγープチロラクトン等、2種類以上の官能基を有する 有機溶媒:具体的には、2ーメトキシ酢酸メチル、2ー エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-エ トキシプロピオン酸エチル、2-メトキシエタノール、 2ープロポキシエタノール、2ープトキシエタノール、

1,2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジ アセトンアルコール、アセト酢酸メチル、およびアセト 酢酸エチル等が挙げられる。

【0028】トリアセチルセルロースを溶解しない溶剤 として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、 2ープロパノール、1ーブタノール、2ーブタノール、 tertーブタノール、1ーペンタノール、2ーメチル -2-ブタノール、シクロヘキサノール、酢酸イソブチ ル、メチルイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ペ 【0024】出来上がり(乾燥後)のセルロースアシレ 10 ンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ペン タノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンが挙げられ

> 【0029】[ハードコート層]ハードコート層は、透明 支持体に耐傷性を付与するために設ける。ハードコート 層は、下層と上層との接着を強化する機能も有する。ハ ードコート層は、多官能アクリルモノマー、ウレタンア クリレート、エポキシアクリレート等のオリゴマー、各 種重合開始剤を溶媒に溶解した組成物に、必要に応じて シリカ、アルミナ等の無機フィラーを添加して得られた 20 塗布組成物の塗布、溶媒の乾燥、熱および/または電離 放射線により硬化することで好ましく形成される。

【0030】[高,中屈折率層]中屈折率層および高屈折 率層は、屈折率の高い無機微粒子、熱または電離放射線 硬化性のモノマー、開始剤および溶媒を含有する塗布組 成物の塗布、溶媒の乾燥、熱および/または電離放射線 による硬化によって形成される。無機微粒子としては、 Ti、Zr、In、Zn、Sn、Sbの酸化物から選 ばれた少なくとも1種の金属酸化物からなるものが好ま しい。このようにして形成された中屈折率層および高屈 折率層は、高屈折率を有するポリマー溶液を塗布、乾燥 したものと比較して、耐傷性や密着性に優れる。分散液 安定性や、硬化後の膜強度等を確保するために、特開平 11-153703号公報や特許番号US621085 8B1等に記載されているような、多官能 (メタ) アク リレートモノマーとアニオン性基含有 (メタ) アクリレ ート分散剤とが塗布組成物中に含まれることが好まし ٧١.

【0031】無機微粒子の平均粒径は、コールターカウ ンター法で測定したときの平均粒径で1から100nm 40 であることが好ましい。1 n m以下では、比表面積が大 きすぎるために、分散液中での安定性に乏しく、好まし くない。100nm以上では、バインダとの屈折率差に 起因する可視光の散乱が発生し、好ましくない。高屈折 率層および中屈折率層のヘイズは、3%以下であること が好ましく、1%以下であることがより好ましい。

【0032】[低屈折率層]低屈折率層には、熱または電 離放射線により硬化する含フッ素化合物が用いられる。 該硬化物の動摩擦係数は好ましくは0.03~0.1 5、純水に対する接触角は好ましくは100~120度 50 である。動摩擦係数が0.15より高いと、表面を擦っ

た時に傷つきやすくなり、好ましくない。また、純水に 対する接触角が100度未満では指紋や油汚れ等が付着 しやすくなるため、防汚性の観点で好ましくない。該硬 化性の含フッ素高分子化合物としてはパーフルオロアル キル基含有シラン化合物(例えば(ヘプタデカフルオロ -1, 1, 2, 2-テトラデシル) トリエトキシシラ ン)等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のための モノマーを構成単位とする含フッ素共重合体が挙げられ る。含フッ素モノマー単位の具体例としては、例えばフ ルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリ デンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフ ルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフル (メタ) アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキル エステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機 化学製) やM-2020 (ダイキン製) 等) 、完全また は部分フッ素化ビニルエーテル類等であり、これらのな かでも低屈折率、モノマーの扱いやすさの観点で特にへ キサフルオロプロピレンが好ましい。架橋性基付与のた めのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのよう に分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する (メタ) ア クリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシ ル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する (メタ) アク リレートモノマー (例えば (メタ) アクリル酸、メチロ ール (メタ) アクリレート、ヒドロキシアルキル (メ タ) アクリレート、アリルアクリレート等) が挙げられ る。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特 開平10-25388号公報および特開平10-147 739号公報により開示されており、特に好ましい。

【0033】また上記含フッ素モノマーを構成単位とす 30 るポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマ ーとの共重合体を用いてもよい。併用可能なモノマー単 位には特に限定はなく、例えばオレフィン類 (エチレ ン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリ デン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、 アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類 (メタクリ ル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチ ル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレ ン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエ 40 ン、αーメチルスチレン等)、ビニルエーテル類 (メチ ルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニ ル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリル アミド類(N-tertプチルアクリルアミド、N-シ クロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド 類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができ、特 開平10-25388号公報および特開平10-147 739号公報により開示されている。

【0034】さらに耐傷性を付与するために動摩擦係数 かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転を低下させる手段として、滑り性を良化できる共重合単 50 させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブ

位を導入することができる。主鎖中にポリジメチルシロキサンセグメントを導入する方法が特開平11-228631号公報に開示されており、特に好ましい。

【0035】低屈折率層の形成に用いる含フッ素樹脂には、耐傷性を付与するためにSiの酸化物超微粒子を添加して用いるのが好ましい。反射防止性の観点からは屈折率が低いほど好ましいが、含フッ素樹脂の屈折率を下げていくと耐傷性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率とSiの酸化物超微粒子の添加量を最適化することにより、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出すことができる。Siの酸化物超微粒子としては、市販の有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま塗布組成物に添加しても、市販の各種シリカ紛体を有機溶剤に分散して使用してもよい。

【0036】[所望により設ける層]反射防止フィルムには、さらに、前方散乱層、帯電防止層や保護層を設けてもよい。

【0037】前方散乱層は、液晶表示装置に適用した場合の、上下左右方向に視角を傾斜させたときの視野角改良効果を付与するために設ける。上記ハードコート層中に屈折率の異なる微粒子を分散することで、ハードコート機能と兼ねることもできる。

【0038】本発明の塗布組成物のウエット塗布による 多層反射防止フィルムに表面凹凸によって背景の映り込みをほかし、防眩性を付与する場合には、一般に用いられているようなマット粒子等を含有する表面凹凸を有する層の上に反射防止層を形成するよりも、エンボス法等によって反射防止層形成後に表面凹凸構造を形成したほうが、膜厚均一性が良化するため、反射防止性能が向上するので好ましい。

【0039】反射防止フィルムの各層は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ロイヤーバーコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、リーグラビア法やエクストルージョンコート法、り形成することができる。ウエット釜布量を最小化まることができる。ウエット釜布量を最小化まることがで対方ビア法が好ましく、幅方向の膜厚均一性の観点で特にグラビア法が好ましい。2層以上の層を同時にグラビア法が好ましい。2層以上の層を同時にグラビア法が好ましい。2層以上の層を同時に2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。マイクログラビアコート法が特に好ましい。

【0040】本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約20~50mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブ

レードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗 布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置における その支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを 特徴とするコート法である。

【0041】 塗布面にスジ故障が発生しないようにする ために、塗布液が過剰に給液されたグラビアロールのロ ール面と連続走行する可撓性支持体との間で塗布液のビ ード部を形成しながら、可撓性支持体をバックアップロ ールを用いてグラビアロールに押し付けることにより可 置において、ビード部のグラビアロール回転方向上流側 近傍に給液手段を設け、該給液手段から前記グラビアロ 一ルに塗布液を給液することが好ましい。この場合、給 液手段は、グラビアロールのロール面方向に下向きに傾 斜した傾斜面を有し、該傾斜面に塗布液を流下させて給 液すると共に、傾斜面の先端とロール面との間には、0 μmを超えて400μm以下の隙間を有することが好ま しい。これは、塗布液を傾斜面に流下させることで、ロ ール面への安定した給液を行うことができ、傾斜面の先 端とロール面との間には、0μmを超えて400μm以 20 下の隙間を形成することにより、ロール面に傾斜面の先 端が接触することなく、且つ上記した塗布液の堰止め効 果を発揮させることができる。この隙間は、0μmを超 えて200μm以下であればさらに好ましい。隙間の上 限を200μm以下とすることで、塗布液が隙間から流 れ落ちることを確実に防止できるので、塗布液の液戻り を確実に防止できる。ビード部における余剰の塗布液が 液戻りしようとしても直ぐに堰止められてグラビアロー ル下部まで流れ落ちないようにすることが重要ある。従 って、傾斜面のロール側先端位置は、グラビアロール中 30 心から、可撓性支持体がグラビアロールに接触する接触 点に向けて引いた線と、傾斜面のロール面側先端に向け て引いた線との成す中心角が45°以下になるように位 置していることが好ましい。また、給液手段の傾斜面の 角度が大きすぎると傾斜面を流れる塗布液が乱れるた め、傾斜面の下方傾斜角度は水平に対して15°を超え ないことが好ましい。

【0042】帯状支持体の送出から巻き取りまでの一回 の搬送で、多層塗布膜を形成することが好ましく、帯状 支持体上に多層の塗布層が形成された多層塗布膜を製造 40 ましい。 する多層塗布膜の製造装置において、製造室の床面上に 配設された前記帯状支持体の送出機と前記帯状支持体の 巻取機との間に、前記帯状支持体の入口と出口を有する ケーシング内に、前記帯状支持体を搬送路に沿って搬送 するフィードローラ、前記搬送路に設けられて前記帯状 支持体に一層の塗布層を形成する塗布機、前記塗布層を 乾燥する乾燥機、を少なくとも一体的に組み込んでユニ ットとして構成した塗布装置を、前記帯状支持体に形成 される多層塗布層の層数だけ配設することが好ましい。

出口を有するケーシング内に、前記帯状支持体を搬送路 に沿って搬送するフィードローラ、前記搬送路に設けら れて前記帯状支持体の塵埃を除塵する除塵機、を少なく とも一体的に組み込んでユニットとして構成した除塵装 置と、前記帯状支持体の入口と出口を有するケーシング 内に、前記帯状支持体を搬送路に沿って搬送するフィー ドローラ、前記搬送路に設けられて前記帯状支持体を熱 処理する熱処理機、を少なくとも一体的に組み込んでユ ニットとして構成した熱処理装置と、前記帯状支持体の 撓性支持体に所望の塗布液量を塗布するグラビア塗布装 10 入口と出口を有するケーシング内に、前記帯状支持体を 搬送路に沿って搬送するフィードローラ、前記搬送路に 設けられて前記帯状支持体の塗布面状を検査する面検査 機、を少なくとも一体的に組み込んでユニットとして構 成した面検査装置と、を備え、前記送出機と前記塗布装 置との間に前記除塵装置を配置し、前記塗布装置と前記 巻取機との間に前記帯状支持体の搬送方向上流側から順 に熱処理装置、前記面検査装置を配設していることが好 ましい。

12

【0044】前記各装置のケーシングの天井面に形成し たエア吹出口にファンフィルタユニットを設けると共 に、前記ケーシングの底面にエア排気口を形成し、前記 ファンフィルタユニットから前記ケーシング内に吹き出 した清浄エアを前記エア排気口から排気することが好ま

【0045】前記各装置における帯状支持体の搬送路 は、該搬送路に沿って前記帯状支持体の入口と出口を有 すると共にエア導入口とエア排出口を有する箱状又は筒 状の搬送路ケースで囲われ、前記エア導入口に清浄エア が供給されることが好ましい。

【0046】前記塗布装置の乾燥機は、前記帯状支持体 の搬送方向に沿って3個以上の乾燥ゾーンに分割されて おり、各乾燥ゾーンごとに乾燥エアを供給する供給手段 と排出手段が設けられていると共に、各乾燥ゾーン間の 静圧管理を行うための微圧差計をていることが好まし V١.

【0047】前記塗布機は、ダイレクトグラビアコー タ、リバースコータ、キスコータ、マイクログラビアコ ータ、バーコータ、エクストルージョンコータの何れか 1つであり、該塗布機は互いに交換可能であることが好

【0048】前記塗布装置内の塗布機は、床面又は床面 近傍に位置するように配置されていることが好ましい。 【0049】電離放射線により硬化する層を硬化するに は、窒素パージにより酸素濃度を低下させることが好ま しい。酸素濃度は6%以下であることが好ましく、4% 以下であることがより好ましく、1%以下であることが さらに好ましい。

【0050】本発明の反射防止フィルムを偏光子の表面 保護フィルムの片側として用いる場合には、透明支持体 【0043】前記製造装置は、前記帯状支持体の入口と 50 の反射防止層が形成される面とは反対側の面をアルカリ

\*型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。特に

TNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、

特開2001-100043等に記載されているように、視野角拡

大効果を有する光学補償フィルムを偏光子の裏表 2 枚の

保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対

側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射

防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることが

によって鹸化処理することが必要である。アルカリ鹸化 処理の具体的手段としては、以下の2つから選択するこ とができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと 同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反 射防止膜面まで鹸化処理されるため、表面がアルカリ加 水分解されて膜が劣化する点、鹸化処理液が残ると汚れ になる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程 となるが、(2)または(3)が優れる。

- (1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ 面を鹸化処理する
- (2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後 に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィル ムを形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗お よび/または中和することで、該フィルムの裏面だけを 鹸化処理する
- (3) 支持体をアルカリ液中に少なくとも1回浸漬する ことで、両面を鹸化処理した後、反射防止層を形成する 【0051】本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装 置(LCD)、プラズマディスプレイパネル (PD P)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(EL D) や陰極管表示装置 (CRT) のような画像表示装置 に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは 透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示 装置の画像表示面に接着して用いられる。また、本発明 の反射防止フィルムは、偏光子、透明支持体およびディ スコティック液晶の配向を固定した光学異方層から構成 される光学補償フィルム、並びに光散乱層からなる偏光 板と組み合わせて用いられることが好ましい。光散乱層 からなる偏光板は、例えば特開平11-305010号 30 び内部からの反射光を低減するのに用いることができ 公報等に記載がある。

【0052】さらに詳述すると、本発明の反射防止フィ ルムは、偏光子の表面保護フィルムの片側として用いた 場合、 ツイステットネマチック (TN) 、スーパーツ イステットネマチック (STN)、バーティカルアライ メント(VA)、インプレインスイッチング(IP S)、オプティカリーコンペンセイテットベンドセル

(OCB) 等のモードの透過型、反射型、または半透過\* <支持体1の作成>

(微粒子分散液aの調製)

シリカ (日本アエロジル (株) 製アエロジルR 9 7 2) セルロースアセテート(セルロースの水酸基のうちの

アセチル化されている数2.8) トリフェニルフォスフェート・

ビフェニルジフェニルフォスフェート

メチレンクロライド メタノール

からなる溶液を調製し、アトライターにて体積平均粒径 ※整した。

O. 7μmになるよう分散を行い、微粒子分散液a を調※ (原料ドープの調製)

でき、特に好ましい。 【0053】偏光膜としては、いかなる偏光膜をも適用 液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏(10)することができる。例えばポリビニルアルコール系フィ ルムを連続的に供給し、その両端を保持手段により保持 しつつ張力を付与して延伸する際、フィルムの一方端の 実質保持開始点から実質保持解除点までの保持手段の軌

跡L1と、もう一端の実質保持開始点から実質保持解除 点までの保持手段の軌跡L2が、左右の実質保持解除点 の距離Wに対し、下記式(2)の関係にあると共に、左 右の実質保持開始点を結ぶ直線は、保持工程に導入され るフィルムの中心線と略直交するものとし、左右の実質

保持解除点を結ぶ直線は、次工程に送り出されるフィル 20 ムの中心線と略直交するようにして延伸したものであっ てもよい (米国特許公開2002-8840号参照)。

式(2) |L2-L1|>0.4W

【0054】また、透過型または半透過型の液晶表示装 置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム (偏光選 択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友 3 M (株) 製のD-BEFなど)と併せて用いることにより、さら に視認性の高い表示装置を得ることができる。また、A / 4板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板 や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面およ る。さらに、PET、PEN等の透明支持体上に本発明 の反射防止層を形成して、プラズマディスプレイパネル (PDP) や陰極管表示装置 (CRT) のような画像表 示装置に適用できる。

[0055]

[0057]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明 するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 [0056]

2.93質量%

0.23質量%

0.12質量%

88.37質量%

7.68質量%

0.67質量%

16

セルローストリアセテート (セルロースの水酸基の

うちのアセチル化されている数2.8)

89.3質量%

トリフェニルフォスフェート

7. 1質量%

ビフェニルジフェニルフォスフェート

3. 6質量%

からなる固形分100質量部に対し上記微粒子分散液 a を17.9質量部添加し

、さらに

٠, ز

メチレンクロライド

92質量%

メタノール

8質量%

からなる混合溶媒を適宜添加、攪拌溶解しドープを調製 このドープを濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)にてろ 過後さらに燒結金属フィルタ (日本精線 (株) 製06 \*

\*N、公称孔径10 µm) でろ過し、さらにメッシュフィ した。ドープの固形分濃度は(18.5)%であった。 10 ルタ (日本ポール (株) 製RM、孔径  $45\mu m$ ) でろ過 した。 [0058]

(紫外線吸収剤溶液 b の調製)

2 (2'-tru+>-3', 5'-y-tert-ブチルフェニル) -5-クロルベンゾトリアソール

5.83質量%

2 (2'-ヒドロキシー3', 5'-ジーtert-

アミルフェニル) ベンゾトリアゾール

11.66質量%

セルロースアセテート(セルロースの水酸基のうちの

アセチル化されている数2.8)

1. 48質量%

トリフェニルフォスフェート

0.10質量%

ビフェニルジフェニルフォスフェート

0.05質量%

メチレンクロライド

74.38質量%

メタノール

6.47質量%

上記処方で紫外線吸収剤溶液を調製し、富士写真フィル ム(株)製アストロポア10フィルタにてろ過して紫外 線吸収剤溶液 b を調整した。

【0059】(支持体1の作成)上記のドープに対し、 スタティックミキサを用い、上記紫外線吸収剤溶液b を、ドープ中の固形分に対し紫外線吸収剤量が1.04 て添加、混合した。このドープを無端支持体上に流延 し、自己支持性を持つまで熱風乾燥し、フィルムとして 剥離した。剥離した時点の残留溶剤は、21質量%であ った。このフィルムをテンター式乾燥機に導入し、両端 を保持して張力を与えつつ乾燥し、残留溶剤が9質量% になるまで乾燥した。以降ローラー乾燥ソーンにて乾燥※ ※し、残留溶剤が0.1質量%になるまで乾燥した。完成 した支持体1の膜厚は $40\mu$ mであり、その屈折率は 1. 48であった。

【0060】<支持体2の作成>

(ドープの調整) 攪拌羽根を有する20Lのステンレス 製溶解用タンク (予め塩化メチレンで十分洗浄した) 質量%になるよう調節しつつ、ドープの配管経路におい 30 に、下記の混合溶媒を加え、よく攪拌しながらセルロー ストリアセテート粉体 (平均サイズ 2mm) を徐々に 添加し、全体が10kgになるように仕込んだ。添加 後、室温(25℃)にて3時間放置し、セルローストリ アセテートを膨潤させ、得られた不均一なゲル状の溶液 を、-70℃で6時間冷却した後、50℃に加熱し攪拌 してドープを調整した。

・セルローストリアセテート(セルロースの水酸基のうちのアセチル化されてい

る数2.8、粘度平均重合度320)

20質量部

・酢酸メチル

48質量部

・シクロペンタノン

10質量部

・メタノール ・エタノール

5 質量部

・可塑剤A (ジペンタエリスリトールヘキサアセテート)

5 質量部

・可塑剤B(トリフェニルフォスフェート)

5.5質量部 6. 5質量部

・微粒子 (シリカ (粒径20nm))

0.1質量部

・UV剤a:(2,4ービスー(nーオクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシー3, 5-ジーtert-ブチルアニ

 $J_{1}$   $J_{2}$   $J_{3}$   $J_{4}$   $J_{5}$   $J_{7}$   $J_{$ 

・UV剤b:2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチ ルフェニル) -5-クロルベンゾトリアソール

0.1質量部

0.1質量部

・UV剤c:2(2'-ヒドロキシー3',5'-ジ-tert-アミルフェニル) -5-クロルベンゾトリアゾール

 $\cdot C_{12} H_{23} OCH_{2} CH_{2} O-P (=O)-(OK)_{2}$ 

0.1質量部 0.05質量部

【0061】(支持体2の作成)得られたドープを50 ℃にて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙 (株)製、#63)で濾過し、さらに絶対濾過精度0. 0025mmの濾紙(ポール社製、FH025)にて濾過した。

【0062】濾過したドープを、ガラス板上に乾燥膜厚が40μmになるように流延した。乾燥は70℃で3分、130℃で5分した後、ガラス板からフィルムを剥ぎ取り、そして160℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させ、支持体2を作成した。この支持体の屈折率は1.49であった。

【0063】<支持体3の作成>

(セルローストリアセテート溶液の作成) 酢酸メチル/ アセトン/メタノールの混合溶液 (85/15/5:質 量%)に、よく攪拌しながらセルローストリアセテート (置換度=2.7、粘度平均重合度=310)を徐々に 添加し(16質量%)、室温(25℃)にて3時間放置 20 し膨潤させた。得られた膨潤混合物をゆっくり撹拌しな がら、−8℃/分で−30℃まで冷却、その後−70℃ まで冷却し6時間経過した後、+8℃/分で昇温し、内 容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の撹拌を 開始し、50℃まで加温しドープを得た。なお、セルロ ーストリアセテートドープには、シリカ粒子(粒径20 nm)、トリフェニルフォスフェート/ビフェニルジフ エニルフォスフェート (1/2)、2,4-ピス- (n ーオクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシー3, 5-ジ ンをそれぞれセルロースアシレートの0.5質量%、1 0質量%、1.0質量%添加した。

【0064】 (フィラー充填セルローストリアセテートドープの調整) セルローストリアセテート中のフィラー 濃度が5体積%、表面修飾剤の処理量が10質量%になるように、粒径約13nmのアルミナ (日本アエコジル(株) 製、酸化アルミニウムC) およびCH。COO (Cs H10 COO) 2 Hを酢酸メチル/アセトン/メタノールの混合溶液(85/15/5;質量%)に添加し、ガラスビーズを用いてサンドグラインダーミルで分散し 40た液を作製し、上記のセルローストリアセテートドープに添加し、さらに、ニーダーで剪断混合しフィラー充填ドープを作製した。

【0065】次に得られたドープを50℃にて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)で濾過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(ポール社製、FH025)にて濾過した。

【0066】(支持体3の作成)溶液を有効長が6mの パンド流延機を用いてパンド状に流延し、乾燥後、フイ ルムをパンドから剥ぎ取った。さらに、120℃の環境 50 下で30分乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアシレートフイルムを得た。なお、膜厚は $40\mu$  mになるように調整した。

【0067】 (ハードコート層用塗布液Aの調整) ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物 (DPHA、日10 本化薬(株)製)306質量部を、16質量部のメチルエチルケトンと220質量部のシクロヘキサノンの混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5質量部をを加え、溶解するまで攪拌した後に、450質量部のMEKーST(平均粒径10~20nm、固形分濃度30質量%のSiO2ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)を添加し、撹拌して混合物を得、孔径3μmのポリプロビレン製フィルター(PPE-03)で濾過してハードコート層用塗布液Aを調製した。

【0068】 (ハードコート層用塗布液 Bの調整)上記 ハードコート層用塗布液 A (溶剤乾燥し、紫外線硬化後の屈折率:1.51)1000質量部に、平均粒径1.3μmの架橋ポリスチレンからなる前方散乱性付与粒子(SX-130H、屈折率:1.61、綜研化学(株)製)150質量部を追添加し、エアディスパーにて10分間攪拌して混合物を得、孔径3μmのポリプロピレン製フィルター(PPE-03)で濾過して、前方散乱性を付与した、ハードコート層用塗布液 Bを調製した。

> 【0070】 【化2】

【0071】(中屈折率層用塗布液の調製)上記の二酸化チタン分散液155.2gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)89.5g、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)4.68g、光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)1.56g、メチルエチルケトン770.4g、およびシクロへキサノン2983.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmの

ポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の 塗布液を調液した。

【0072】 (高屈折率層用塗布液の調製) 上記の二酸 化チタン分散液985.7gに、ジペンタエリスリトー ルペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ アクリレートの混合物 (DPHA, 日本化薬 (株) 製) 48.8g、アクリル含有シランカップリング剤33. 5g(KBM-5103、信越化学工業(株)製)、光 重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー (株) 製) 4.03g、光増感剤(カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製)1.35g、メチルエチルケト ン622.5g、およびシクロヘキサノン1865.0 gを添加して攪拌した。孔径O、4μmのポリプロピレ ン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調整 した。

【0073】 (低屈折率層用塗布液の調製) 屈折率1. 42の熱架橋性含フッ素ポリマー(オプスターJN72 28、固形分濃度6質量%、JSR(株)製)93.0 gにシリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液 (MEK -ST、固形分濃度30質量%、日産化学(株)製) 8.0g、アクリル基含有シランカップリング剤8.0 g (KBM-5103、信越化学工業(株) 製)、およ びメチルエチルケトン100.0g、シクロヘキサノン 5. 0gを添加して攪拌した。孔径1μmのポリプロピ レン製フィルターで濾過して低屈折率層用の塗布液を調

【0074】(ゼラチン層用塗布液の調製)ゼラチン層 用塗布液の組成は下記の通りである。ゼラチン0.54 2質量部、ホルムアルデヒド0. 136質量部、サリチ ル酸0.160質量部、アセトン39.1質量部、メタ 30 ノール15.8質量部、メチレンクロライド40.6質 量部、水1.2質量部。

#### 【0075】[実施例1]

(反射防止防止フィルムの作成) 上記で作成した 40μ mの厚さの支持体1の一方の面に、厚さ0.1 u mのゼ ラチン層を設けた。次に、上記のハードコート層用途布\*

\*液Aを、グラビアコーターを用いて塗布し、100℃で 2分間乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化 させ、ハードコート層 (屈折率: 1.51、膜厚: 6 μ m)を形成した。続いて、上記の中屈折率層用途布液を グラビアコーターを用いて塗布し、100℃で乾燥した 後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層 (屈折率: 1.63、膜厚: 67nm) を設けた。中屈 折率層の上に、上記の高屈折率層用塗布液をグラビアコ ーターを用いて塗布し、100℃で乾燥した後、紫外線 10 を照射して塗布層を硬化させ、髙屈折率層(屈折率: 1.90、膜厚:107nm)を設けた。さらに高屈折 率層の上に、上記の低屈折率層用塗布液をグラビアコー ターを用いて塗布し、120℃で8分間、塗布層を硬化 させ、低屈折率層(屈折率: 1. 43、膜厚: 86 nm )を設けた。このようにして反射防止フィルムを作成 した。

【0076】 (反射防止フィルムの評価) 得られたフィ ルムについて、以下の項目の評価を行った。

#### (1) 鏡面反射率及び色味

20 分光光度計V-550 (日本分光 (株) 製) にアダプタ -ARV-474を装着して、380~780nmの波 長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡 面反射率を測定し、450~650 nmの平均反射率を 算出し、反射防止性を評価した。さらに、測定された反 射スペクトルから、CIE標準光源D65の5度入射光 に対する正反射光の色味を表わすCIE1976L\*a \* b \* 色空間の L \* 値、 a \* 値、 b \* 値を算出し、反射 光の色味を評価した。

## (2)鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆 硬度評価を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60 %RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規 定する2H~5Hの試験用鉛筆を用いて、500gの荷 重にて、以下のとおりの判定で評価し、OKとなる最も 高い硬度を評価値とした。

n=5の評価において傷なし~傷1つ : OK

n=5の評価において傷が3つ以上

: NG

# (3) 平滑性評価

以下の判定で評価した。

スジ状故障が視認できない スジ状故障が視認できる

: O : X

【0077】[実施例2]上記で作成した40 μmの厚さ の支持体2を用いる以外は実施例1と同様にして、反射 防止フィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行っ

【0078】[実施例3]上記で作成した40μmの厚さ の支持体3を用いる以外は実施例1と同様にして、反射 防止フィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行っ た。

【0079】[比較例1]80μmの厚さのトリアセチル セルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フ イルム(株)製)を用いる以外は実施例1と同様にし て、比較用の反射防止フィルムを作成し、実施例1と同 様の評価を行った。

【0080】[比較例2]実施例1において、ゼラチン層 を設けない以外は実施例1と同様にして、比較用の反射

50 防止フィルムを作成し、実施例1と同様の評価を行っ

【0081】実施例1~3の反射防止フィルムは、比較 例1の反射防止フィルムが約80μmであるのに対し、 約40μmと薄くすることができた。また、比較例2の 反射防止フィルムは平滑性評価が×であるのに対し、実 施例1~3の反射防止フィルムは、いずれも○であっ た。また、実施例1~3の反射防止フィルムは、いずれ も平均反射率0.28%、a \* = 2、b \* = -6であ り、低反射率と色味低減が両立され、非常に好ましい反 射特性を有する。さらに鉛筆硬度は実施例1、2は3 H、実施例3は4Hと高く、傷がつき難い。

【0082】 [実施例4] 実施例1で作成した反射防止 フィルムを、2. 0規定、55℃のNaOH水溶液中に 2分間浸漬してフィルムの裏面のトリアセチルセルロー ス面を鹸化処理したフィルムと、支持体1を同条件で鹸 化処理したフィルムとで、ポリビニルアルコールにヨウ 素を吸着させ、延伸して作成した偏光子の両面を接着、 保護して偏光板を作成した。このようにして作成した偏 光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型TN 光選択層を有する偏光分離フィルムである住友 3 M

(株) 製のD-BEFをバックライトと液晶セルとの間 に有する)の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景 の映りこみが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示。 装置が得られた。

【0083】 [実施例5] 実施例4において、反射防止 フィルムの鹸化処理を、1.0規定のKOH水溶液を# 3パーにて反射防止フィルムの裏面に塗布し、膜面温度 60℃にて10秒間処理した後に水洗、乾燥して行った 以外は実施例4と同様にして、液晶表示装置に貼り付け 30 たところ、実施例4と同様の表示品位の高い表示装置が 得られた。

【0084】 [実施例6] 40μmの厚さの支持体1を 2. 0規定、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬し てフィルムの両面を鹸化処理した後、実施例1と同様に 反射防止層を形成した反射防止フィルムと、同条件で鹸 化処理した同支持体を用いて偏光子の両面を接着、保護 して偏光板を作成した。

【0085】 [比較例3] 実施例4において、支持体1 のかわりに80μmの厚さのトリアセチルセルロースフ イルム (TAC-TD80U、富士写真フィルム (株) 製)を用いた以外は実施例4と同様にして偏光板を作成

【0086】実施例4、5の偏光板は比較例3の偏光板 が厚みが約230μmであるのに対し、約160μmと 薄くすることができた。また、平滑性にすぐれ、非常に 好ましい反射特性を有していた。

【0087】 [実施例7] 実施例1の反射防止フィルム を貼り付けた透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の液 晶セル側の保護フィルムおよびバックライト側の偏光板 50

の液晶セル側の保護フィルムに、ディスコティック構造 単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ 該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面と のなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化して いる光学補償層を有する視野角拡大フィルム (ワイドビ ューフィルムSA-12B、富士写真フィルム(株)

製)を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且 つ、上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優 れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

【0088】 [実施例8] 実施例1のハードコート用途 布液Aの代わりにハードコート層用塗布液Bを用いた以 外は実施例1と同様にして、前方散乱機能を有する反射 防止フィルムを作成し、実施例7と同様にして、最表面 側にこの前方散乱性反射防止フィルムを、液晶セル側に 視野角拡大フィルムワイドビューフィルム (WV-12 A、富士写真フイルム(株)製)を有する偏光板を配置 した透過型TN液晶表示装置を作成した。このようにし て作成した液晶表示装置は、実施例7と比較して、下方 向に視角を倒した時の階調反転が起こる限界角が40度 液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置(偏 20 から60度まで改善され、視認性、表示品位において大 変優れたものであった。

> 【0089】 [実施例9] 実施例1で作成した反射防止 フィルムを有機EL表示装置の表面のガラス板に粘着剤 を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑 えられ、視認性の高い表示装置が得られえた。

> 【0090】 [実施例10] 実施例1で作成した片面反 射防止フィルム付き偏光板の反射防止膜を有している側 の反対面に λ / 4 板を張り合わせ、有機 E L 表示装置の 表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、 表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認 性の高い表示が得られた。

[実施例11] ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着さ せ、延伸して作成した偏光子に以下の方法で作成した偏 光子を用いる以外は実施例4と同様にして偏光板を作成 した。PVAフィルムをヨウ素5.0g/1、ヨウ化カ リウム10.0g/!の水溶液に25℃にて90秒浸漬 し、さらにホウ酸10g/1の水溶液に25℃にて60 秒浸漬後、米国特許公開2002-8840号のFi g. 2の形態のテンター延伸機に導入し、7.0倍に一 40 旦延伸した後5.3倍まで収縮させ、以降幅を一定に保 ち、70℃で乾燥した後テンターより離脱した。左右の テンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であ り、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフ イルムの中心線のなす角は、0°であった。ここで | L 1-L2 |、Wとも0.7mであった。テンター出口に おけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。得られ た偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜し ていた。この偏光板の550nmにおける透過率は4 3. 3%、偏光度は99. 98%であった。面積効率の よい、辺に対し45°吸収軸が傾斜した反射防止機能つ

き偏光板を得ることができた。

#### [0091]

【発明の効果】本発明の反射防止フィルムは、厚みを薄 くしたセルロースアシレートを用いても、支持体表面の 平滑性を保ちつつ反射防止層を形成することができるた め、外光の映り込みによる視認性の悪化が高いレベルで 防止される。また、ディスプレイに向かう使用者の背面 の蛍光灯等、輝度の高い光源がディスプレイ表面に映り こんだときにも赤紫色や青紫色に着色することがなく、 表示品位の低下が少ない。これを偏光板に適用し、液晶 10 5 高屈折率層 表示装置等の表示装置に配置した場合、視認性に優れ \*

\*た、薄い液晶表示装置が得られる。

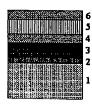
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止フィルムの具体例を示す模式 図である。

【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 水溶性ポリマー層
- 3 ハードコート層
- 4 中屈折率層
- 6 低屈折率層

# 【図1】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

FΙ

マコート (参考)

G 0 2 B 1/10

Z

G02F 1/1335 // HO1J 29/89

Fターム(参考) 2H049 BA02 BB16 BB65 BC22

2H091 FA08X FA08Z FA37X FA37Z FB02 LA02 LA16 LA19

2K009 AA06 AA15 BB28 CC03 DD02

DD05

4F100 AA19 AA20 AJ05A AK01B

AK12 AK21 AK25 AR00A

BA03 BA07 BA10A BA10C

GB41 GB90 JB09B JN30C

YYOOA

5C032 EE03 EE10 EF01 EF02